



Ingegneria per l'Ambiente e lo Sviluppo Sostenibile

# Sistemi Innovativi di Produzione di Idrogeno da Energie Rinnovabili

## Progetto Nazionale FISR Vettore Idrogeno

### Giornata di studio 20 ottobre 2006

Università degli Studi di Perugia  
Polo Didattico Scientifico  
Aula 3, Facoltà di Ingegneria  
loc. Pentima Bassa, Terni



**GIORNATA DI STUDIO  
TERNI 20 OTTOBRE 2006  
PROGETTO FISR VETTORE IDROGENO  
SISTEMI INNOVATIVI DI PRODUZIONE DI IDROGENO DA ENERGIE  
RINNOVABILI**

**Linea 4: Sviluppo di un sistema per l'ottenimento di idrogeno mediante cicli termochimici**

Prof. A. Nicolini, Prof. F. Rossi, Ing. M. Filipponi, Ing. M. Giuliobello

U.O. 3: CIRIAF (Centro Interuniversitario di Ricerca sull'Inquinamento da Agenti Fisici)  
Via G. Duranti 67 06125 Perugia

**SOMMARIO**

Negli ultimi anni si è assistito ad un crescente interesse da parte della comunità scientifica internazionale verso lo studio e l'individuazione di fonti di energia rinnovabili. Le fonti di energia tradizionali, derivate da combustibili fossili, oltre a contribuire in maniera determinante al problema ambientale sono infatti destinate ad esaurirsi entro i prossimi decenni. È in questo contesto che l'idrogeno sta emergendo come possibilità alternativa, uscendo dalle ipotesi utopistiche ed assumendo un ruolo cruciale nella ricerca attuale. L'ostacolo principale alla diffusione dell'idrogeno come combustibile è la disponibilità di tale elemento in natura solo in forma combinata; occorre quindi utilizzare energia per produrlo. In questa memoria, sono riportati i risultati sperimentali relativi allo studio della produzione di idrogeno mediante il ciclo termochimico ZnO-Zn. Tale ciclo prevede la dissociazione di ZnO in zinco ed ossigeno, ad una temperatura teorica di circa 2000°C e la successiva ricombinazione dello stesso con acqua alla temperatura di 600°C con formazione di idrogeno e rigenerazione dell'ossido di zinco.

Il lavoro ha previsto lo studio di un sistema di captazione della radiazione solare che consenta il raggiungimento delle temperature di dissociazione dello ZnO e l'effettuazione di prove sperimentali per la determinazione delle proprietà chimico-fisiche dell'ossido di zinco al variare della temperatura. Le prove sono state effettuate con l'ausilio di un contenitore appositamente progettato e realizzato con materiali compatibili con l'impiego ad elevate temperature.

I risultati delle prove hanno consentito di individuare le condizioni operative per le quali si verifica il processo di dissociazione, nonché di verificare la compatibilità chimica dei materiali dell'involucro con l'ossido di zinco ed i prodotti della trasformazione di dissociazione dello stesso.

**INTRODUZIONE**

L'idrogeno non si trova in natura in forma pura. Per la sua produzione è necessario utilizzare particolari processi fisico-chimici che trasformano altre materie prime in idrogeno.

La realizzazione dei suddetti processi richiede l'impiego di energia che attualmente è fornita dalle fonti tradizionali. Il costo e la sostenibilità ambientale dell'idrogeno sono pertanto vincolati alle forme tradizionali di energia.

L'obiettivo della ricerca è quindi quello di studiare nuovi sistemi per l'ottenimento di idrogeno con l'utilizzo di energia rinnovabile.

Nel presente studio si propone un dispositivo per la produzione di idrogeno mediante processi di decomposizione termochimica con impiego di energia solare.

Il dispositivo consiste in un concentratore solare per la produzione di idrogeno mediante il ciclo chimico di dissociazione dell'ossido di zinco, individuato quale ciclo più conveniente sulla base di fattori termodinamici e cinetici. La dissociazione di ZnO in zinco ed ossigeno, richiede una temperatura di 2000°C. Lo studio ha previsto pertanto l'individuazione di dispositivi atti a raggiungere tali temperature, a separare ossigeno e zinco, ed a consentire la reazione tra zinco ed acqua ad una temperatura di circa 600°C.

Quest'ultima reazione consente la rigenerazione dell'ossido di zinco, con produzione di idrogeno. Le temperature di processo sono ottenute mediante concentrazione solare.

Sviluppi della ricerca prevedono la realizzazione di un prototipo del dispositivo proposto e l'effettuazione di prove sperimentali di verifica delle prestazioni teoriche previsionali.

**DECOMPOSIZIONE TERMOCHIMICA DELL'ACQUA**

La dissociazione termica diretta della molecola dell'acqua è difficile da realizzare, sia a causa delle temperature assai elevate che si rendono necessarie sia a causa delle difficoltà di separazione dell'idrogeno dall'ossigeno.

La dissociazione della molecola dell'acqua può essere ottenuta anche per mezzo di cicli chiusi di reazioni chimiche termicamente attivate a temperature tecnologicamente compatibili. Un grande numero di processi chimici hanno infatti come prodotto finale la dissociazione della molecola dell'acqua in idrogeno ed ossigeno; alcuni di essi sono semplicemente dei processi che portano alla scissione della molecola dell'acqua nei suoi componenti utilizzando soltanto calore, mentre altri definiti cicli ibridi sfruttano l'azione combinata di calore ed elettrolisi.

Negli ultimi anni moltissimi studi sono stati condotti su diversi cicli termochimici con esito negativo; la maggior parte di questi sono infatti caratterizzati da elevati costi e scarsa efficienza. In questo scenario risulta quindi evidente la necessità di operare una selezione dei processi in grado di

garantire una buona efficienza termodinamica ad un basso costo di realizzazione.

I criteri adottati per selezionare le combinazioni di reazioni chimiche più efficienti per la decomposizione della molecola dell'acqua sono i seguenti:

- il rendimento termico del processo basato su fattori termodinamici e cinetici;
- la temperatura minima richiesta dal processo e la sua compatibilità con la fonte di energia (solare) che si intende usare;
- la compatibilità dei materiali impiegabili, la loro disponibilità, il loro costo;
- le limitazioni ecologiche e di sicurezza;
- i costi di produzione dell'idrogeno.

Un elevato rendimento termico è desiderabile sia per motivi economici che per motivi ecologici.

I processi termochimici per la scissione dell'acqua dal punto di vista termodinamico sono condizionati dal Secondo Principio della Termodinamica. Il rendimento termodinamico del processo,  $e$ , in base all'energia disponibile è dato da:

$$e = \frac{T_M - T_m}{T_m} = b \frac{DG}{Q} \quad (1)$$

dove  $\beta$  è un fattore minore o uguale a 1 che tiene conto delle perdite di energia e di entropia dovute allo svolgimento delle reazioni in condizioni di non equilibrio, ed alle spese di energia per le esigenze di pompaggio, di separazione e perdite di calore nell'impianto,  $\Delta G$  la variazione dell'energia libera di Gibbs per la formazione di una mole di acqua e  $Q$  il calore totale richiesto dal processo per decomporre una mole di acqua [1].

Il rendimento termico  $E$  del processo è dato dal rapporto tra il potere calorifico superiore di una mole di idrogeno (285.9 kJ) e l'input totale di energia termica richiesta per il processo di decomposizione:

$$E = \frac{285.9}{\sum Q} \quad (2)$$

Il termine  $\sum Q$  include il calore necessario per produrre tutte le forme di lavoro impiegate nella decomposizione, vale a dire

$$\sum Q = \sum q_i + \frac{W_{in}}{\sum h} \quad (3)$$

dove  $q_i$  sono gli input diretti di calore,  $W_{in}$  gli input diretti di lavoro utile ed  $\eta$  il rendimento di conversione del calore in lavoro utile [1].

Tra i parametri presi in considerazione per il confronto tra i cicli termochimici sono stati considerati, oltre ai criteri sopra menzionati, il costo di produzione dell'idrogeno, il numero di moli di idrogeno prodotto per  $m^2$  di superficie del sistema di captazione, e il numero di moli di idrogeno prodotto per  $m^2$  di superficie del sistema di captazione al secondo. Quest'ultimo parametro è indice della concentrazione di energia di attivazione della reazione

### I cicli termochimici basati sulla riduzione degli ossidi metallici

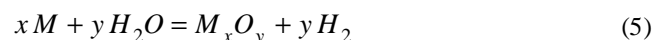
I cicli termochimici basati sulla riduzione degli ossidi

metallici sono costituiti da sistemi di reazioni in cui il prodotto finale è l'idrogeno.

In genere il processo termochimico si svolge in due fasi: nella prima fase (endotermica alta temperatura) l'ossido di un metallo  $M_xO_y$  è decomposto termicamente nel metallo  $M$  e in ossigeno:



nella seconda fase (esotermica a bassa temperatura) il metallo  $M$  reagisce con acqua per produrre idrogeno:



L'ossido metallico ottenuto viene riutilizzato di nuovo nella reazione (1).

La temperatura alla quale avviene spontaneamente la reazione di riduzione del metallo è in genere estremamente elevata (ad esempio nel ciclo termochimico dell'ossido di zinco, che sembra essere industrialmente promettente, la temperatura a cui avviene la reazione endotermica di riduzione dell'ossido è circa di 2000 °C) e spesso non compatibile con quella raggiunta per mezzo di pannelli solari anche se dotati di elevati valori del fattore di concentrazione.

### Confronto tra i principali processi termochimici

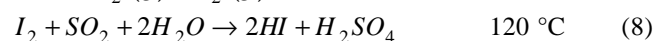
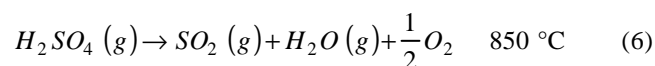
L'idrogeno può essere ottenuto dall'acqua mediante l'impiego di differenti processi: elettrolisi, termolisi e cicli termochimici. L'efficienza dell'elettrolisi (rapporto fra l'energia elettrica necessaria per scindere la molecola d'acqua e l'energia contenuta nell'idrogeno prodotto) è in genere circa 75 - 80 %; tuttavia la generazione di energia elettrica (da energia termica ad elettrica) è in genere 30 - 35 %. Quindi, la conversione di acqua in idrogeno via elettrolisi commerciale ha un'efficienza complessiva di soltanto 20 - 25 %.

La termolisi è un processo in cui l'acqua viene riscaldata a temperature tali da provocare la sua dissociazione in idrogeno ed in ossigeno; le temperature richieste sono molto alte.

Un processo termochimico è una combinazione di reazioni chimiche endotermiche in cui l'acqua è l'elemento di partenza e l'idrogeno e l'ossigeno sono i prodotti finali.

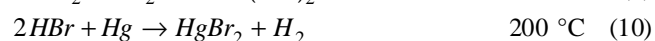
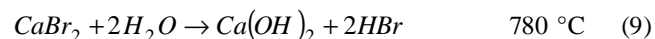
I cicli termochimici messi a confronto per individuare quello più idoneo per la produzione di idrogeno mediante l'impiego di energia termica solare sono:

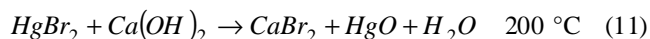
#### Ciclo Zolfo-Iodio



La reazione richiede una sorgente di calore a circa 850 °C per la decomposizione termica di  $H_2SO_4$ .

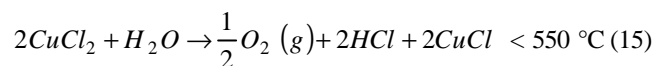
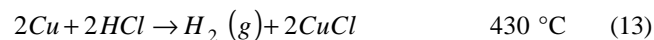
#### Ciclo Calcio-Bromo





La reazione richiede un input di calore di circa 780 °C per la decomposizione termica di CaBr<sub>2</sub>.

#### Ciclo Rame-Cloro



Il ciclo richiede per la realizzazione delle reazioni di decomposizione termica del CuCl<sub>2</sub> di una sorgente di calore a circa 550 °C ed utilizza materie prime abbastanza economiche. Il rendimento del ciclo è attorno al 41%.

#### Ciclo dello zinco



Il grosso vantaggio offerto da questo ciclo è che non si ha consumo di sostanze chimiche ma soltanto circolazione e separazione dei reagenti. Il ciclo dello zinco è il processo concettualmente più semplice poiché prevede esclusivamente l'impiego di zinco ed ossido di zinco, la reazione chimica di dissociazione avviene a 2000 °C; richiede quindi concentratori solari estremamente efficaci [2], [3].

In Tabella 1 è riportato un confronto tra i cicli termochimici esaminati in funzione del rendimento termochimico, calcolato mediante l'espressione (1), e della temperatura massima di processo.

Tabella 1. Confronto cicli termochimici.

	Numero di reazioni	T massima del processo (°C)	Rendimento termochimico (%)
Ciclo Zolfo – Iodio	3	900	38
Ciclo Calcio – Bromo	4	780	36 – 40
Ciclo Rame – Cloro	3	550	41
Ciclo Zinco	2	2000	44

Dall'esame del confronto emerge che il ciclo dello zinco è quello che impiega il numero più basso di reazioni di dissociazione e che presenta il rendimento termochimico più elevato. In compenso l'elevata temperatura richiesta per realizzare la reazione di scissione dell'ossido rappresenta un ostacolo all'attuazione del processo con sistemi di captazione tradizionali. I vantaggi offerti dall'adozione del ciclo suddetto giustificano tuttavia lo sviluppo di sistemi di captazione e concentrazione dell'energia solare ad elevata efficienza.

## CARATTERIZZAZIONE DELL'OSSIDO DI ZINCO E DEL MATERIALE COSTITUENTE IL REATTORE

Lo zinco è il quarto metallo più comune nell'uso tecnologico dopo ferro, alluminio e rame; le sue proprietà chimico-fisiche sono dunque ben note già da diversi anni. Stessa cosa non può essere affermata per l'ossido di zinco, il composto di zinco più noto e più comunemente usato. Questo infatti trova applicazione prevalentemente nell'industria della gomma e delle vernici dove costituisce un'ottima base per pigmenti bianchi. Le informazioni disponibili in letteratura per applicazioni che prevedono l'impiego di ZnO ad alte temperature ed in particolare il valore della temperatura di fusione e di vaporizzazione/sublimazione in funzione della pressione sono limitate e talvolta discordanti tra loro [3]. Al fine di verificare i dati teorici incerti disponibili in letteratura relativamente alle temperature suddette e di individuare i dati necessari per la progettazione di un dispositivo di captazione con concentrazione è stata condotta una campagna di prove sperimentali su campioni di ZnO solido in polvere. Al fine di realizzare campioni di ossido con caratteristiche geometriche simili e di facile movimentazione, la polvere di ZnO è stata pressata all'interno di stampi cilindrici per ottenere pastiglie di 12 mm di diametro e dal peso di circa 0.08 g ciascuna. Le prove al variare della temperatura sono state effettuate all'interno di un forno KCE con pareti in grafite in grado di raggiungere la temperatura massima di 2000°C. Per l'introduzione dei campioni di ossido di zinco all'interno del forno è stato realizzato un contenitore di forma cilindrica costituito da due involucri conglobati l'uno nell'altro: l'involucro esterno in grafite, l'involucro interno in carburo di silicio. Lo scopo del contenitore è duplice:

- impedire che l'ossido di zinco a seguito della vaporizzazione ad alta temperatura possa disperdersi sul volume del forno e condensare sulle sue pareti interne;
- verificare la compatibilità chimica ad alta temperatura tra ZnO e carburo di silicio (materiale proposto per la realizzazione del reattore cilindrico ad alta temperatura).

La sigillatura dell'involucro esterno in grafite è stata ottenuta con una colla granitica. Tutte le prove sono state effettuate mantenendo la pressione all'interno del forno al valore costante di 1 bar.

#### Involucro in grafite

Il contenitore esterno in grafite (vedi Fig. 1) è indispensabile per il corretto svolgimento della prova in quanto impedisce l'inquinamento del forno a seguito dall'eventuale sublimazione dell'ossido di zinco.

La progettazione del contenitore è stata effettuata ponendo particolare attenzione a due aspetti fondamentali:

- *lo spessore delle pareti*: essendo la grafite un materiale poroso lo spessore delle pareti deve essere tale da limitare l'uscita dei composti volatili al suo interno.
- *il sistema di chiusura della scatola*, tale da garantire l'ermeticità del volume interno.

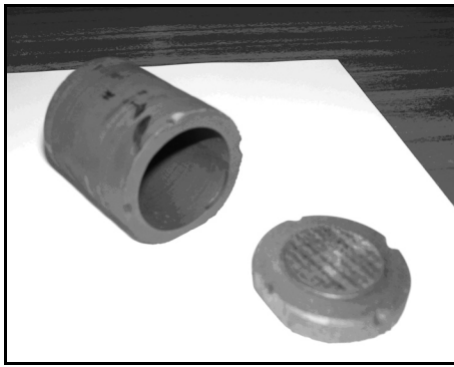


Fig. 1: *Involucro esterno in grafite.*

### Involucro in carburo di silicio (SiC)

L'involucro in SiC è realizzato con un film di carburo di silicio, dello spessore di 0.3 mm. Il contenitore nasce dall'assemblaggio di due elementi la cui forma e dimensioni sono riportate in Fig. 2.

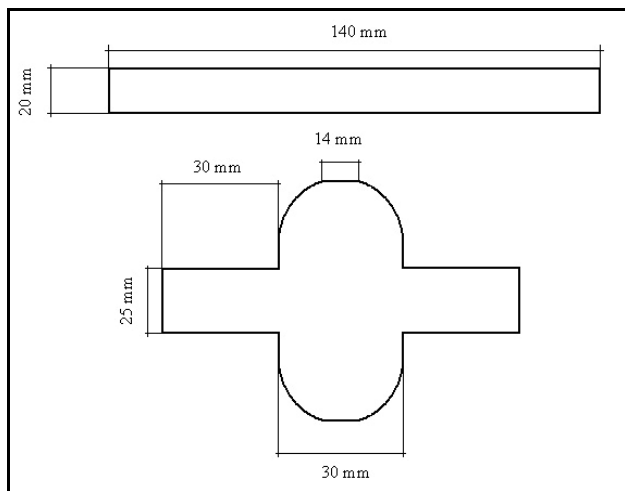


Fig. 2: *Dimensioni dell'involucro interno in SiC.*

Il collante impiegato per l'assemblaggio delle due parti è alcool etilico. Questo è stato selezionato sulla base di prove preliminari di adesione su coppie di campioni di SiC. Gli altri collanti testati sono il butanolo ed il tetracloruro di etilene (trielina).

Le prove sono state effettuate bagnando le superficie di contatto di ciascuna coppia di campioni con uno solo dei collanti individuati e sovrapponendo i due strati facendo attenzione ad evitare la formazione di bolle d'aria tra di essi. I risultati hanno mostrato che il collante con il maggior grado di adesione è l'alcool etilico. L'alcool etilico presenta inoltre il vantaggio rispetto al butanolo di non espandersi eccessivamente, rischiando di danneggiare la scatola in SiC.

L'assemblaggio delle due parti dell'involucro è stato effettuato con l'ausilio di uno stampo in grafite ricavato per fresatura dal pieno (vedi Fig. 3a).

La formatura dell'involucro è stata effettuata posizionando i due componenti all'interno della cavità in modo da farli aderire perfettamente alla parete della stessa: dapprima è stato inserito il nastro in SiC, le estremità della striscia sono state sovrapposte per un breve tratto ed incollate con alcool etilico.

Ad incollaggio avvenuto è stato quindi inserito nella cavità

anche il secondo componente. Il posizionamento è stato attuato prestando attenzione che la parte centrale ricoprisse completamente il fondo della cavità stessa. Il fissaggio dei due elementi è stato realizzato mediante la deposizione di collante in corrispondenza della superficie di contatto tra la striscia perimetrale e le ali laterali del secondo componente. L'involucro in SiC all'interno della cavità in grafite è mostrato in Fig. 3b.

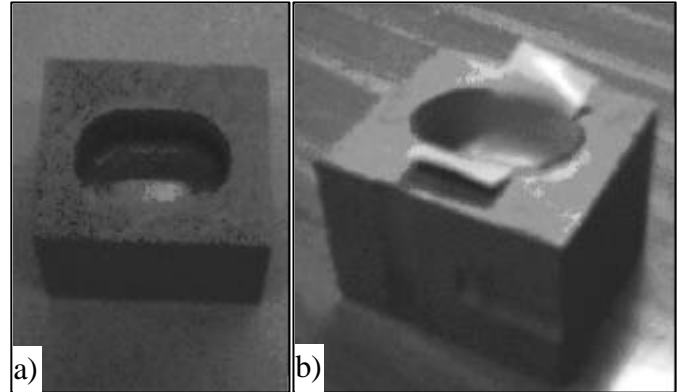


Fig. 3: a) *stampo in grafite impiegato per l'assemblaggio dell'involucro in SiC; b) involucro in SiC all'interno dello stampo in grafite.*

### Deceratura e sinterizzazione dell'involucro in SiC

Al momento della realizzazione del film in carburo di silicio, nell'impasto di partenza sono presenti composti organici di varia natura che rendono più agevole sia la lavorazione che la deposizione della miscela in forma di pellicola sottile. La deceratura è il processo che permette di eliminare questi composti rendendo il materiale più duro ma anche più fragile e meno lavorabile. Nel caso in esame è stata svolta una deceratura in forno alla temperatura di 700 °C per 42 ore. A deceratura completata l'involucro in SiC è stato quindi sottoposto ad un ciclo di sinterizzazione al fine di rimuovere la porosità tra le particelle della polvere di partenza e di creare i collegamenti (colli) tra di esse. In Fig. 4 è riportato l'involucro in carburo di silicio, così come risulta dopo l'operazione di sinterizzazione.



Fig. 4: *Contenitore in SiC dopo il processo di sinterizzazione.*

### Sigillatura dell'involucro in grafite

Per il fissaggio del coperchio al corpo dell'involucro in grafite è stato impiegato un collante compatibile con il materiale costituente l'involucro stesso e con caratteristiche tali da garantire la tenuta del volume interno. Il collante individuato è costituito da una miscela di grafite con un

solvente liquido che deve essere fatto evaporare tramite trattamento termico.

## PROVE IN FORNO

Al fine di individuare il valore della temperatura di vaporizzazione/sublimazione dell'ossido di zinco sono state effettuate cinque diverse prove all'interno del forno facendo variare sia l'intervallo di temperature indagato che la tipologia dell'involucro per il contenimento dell'ossido. Tutte le prove sono state eseguite mantenendo la pressione all'interno del forno pari a 1 atm.

Scopo della *prima prova* è quello di verificare il comportamento del materiale individuato per la realizzazione del reattore per temperature prossime al valore teorico di funzionamento (2000°C) e l'effettiva dissociazione dell'ossido per tale temperatura. Questa è stata effettuata posizionando il campione di ZnO all'interno del contenitore cilindrico costituito dal doppio involucro carburo di silicio-grafite. L'intervallo di temperatura indagato è compreso tra la temperatura ambiente e 1800°C. L'esame visivo del contenitore in SiC dopo il raffreddamento e l'estrazione dall'involucro sigillato in grafite dal forno ha mostrato la scomparsa dell'ossido di zinco introdotto. L'esame microscopico delle pareti dell'involucro interno ha confermato l'assenza sia di ZnO che di zinco su tali superfici. Tale risultato ha evidenziato che la temperatura di 1800°C è dunque sufficiente per la completa vaporizzazione/sublimazione dello ZnO. L'assenza di "impronta" sul fondo dell'involucro in SiC, prova di un'eventuale liquefazione, fa inoltre presumere che non ci sia stato il passaggio solido-liquido-vapore ma una sublimazione diretta. L'integrità a fine prova dell'involucro in carburo di silicio, confermata anche dall'esame microscopico, ha inoltre verificato l'idoneità del materiale proposto per la realizzazione del reattore.

Nella *seconda prova* il valore massimo della temperatura è stato ridotto a 1700°C al fine di verificare l'attuazione della reazione di dissociazione dell'ossido per tale temperatura. Il campione di ZnO è stato collocato all'interno del doppio contenitore in carburo di silicio-grafite. L'esame dell'involucro in SiC dopo il raffreddamento e l'estrazione dal contenitore in grafite ha mostrato anche per tale temperatura la scomparsa dell'ossido introdotto. Come nel caso precedente non è stata riscontrata alcuna "impronta" sul fondo dell'involucro a testimonianza di un passaggio diretto dalla fase solida a quella di vapore.

Nella *terza prova* il valore massimo della temperatura è stato ulteriormente ridotto a 1600°C. L'esame del contenitore in SiC ha mostrato come nelle prove precedenti la scomparsa dell'ossido di zinco introdotto.

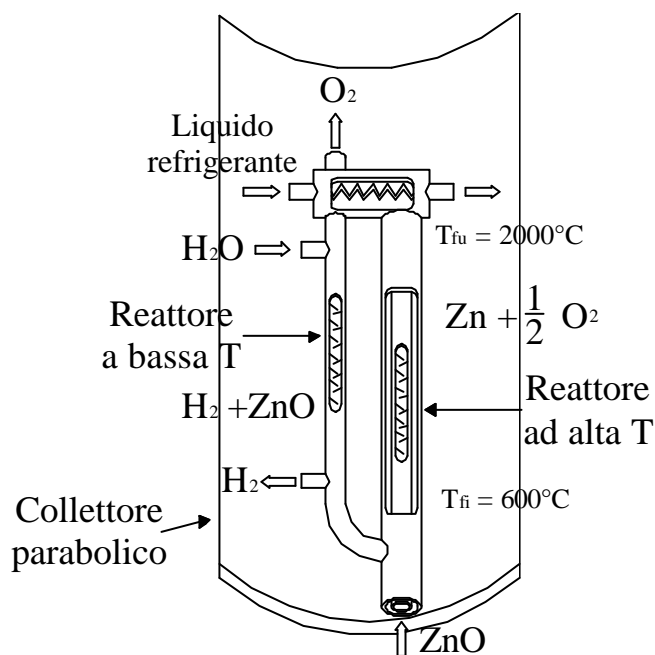
La *quarta prova* è stata effettuata riscaldando il campione di ossido di zinco fino a 1600°C. Per l'introduzione in forno è stato impiegato un involucro differente da quello adottato nelle prove precedenti al fine di escludere la possibilità che la scomparsa di ZnO sia dovuta all'interazione tra questo ed il carburo di silicio ad alta temperatura. Il nuovo contenitore è stato realizzato in allumina sinterizzata. Come per le prove precedenti è stata riscontrata la scomparsa di tutto l'ossido di zinco introdotto. Tale risultato conferma che la dissociazione a 1600°C è imputabile esclusivamente alla temperatura.

La *quinta prova* è stata effettuata caricando il campione di ossido di zinco all'interno di un dilatometro in nitrato di boro e posizionando il sistema dilatometro-ossido all'interno del forno. L'intervallo di temperature indagato va dalla

temperatura ambiente fino a 1600°C. La misura della variazione di volume del campione in funzione della temperatura indica che tutto l'ossido di zinco cambia di stato tra 1150 e 1200°C. Tale risultato evidenzia dunque che la trasformazione di dissociazione di ZnO a pressione atmosferica avviene già da temperature di 1150°C, indipendentemente dalla tipologia di involucro impiegato.

## IPOTESI DI CONCENTRATORE-REATTORE SOLARE

La soluzione tecnologica proposta per l'ottenimento dell'energia termica necessaria alla dissociazione dell'ossido di zinco è un dispositivo di captazione a concentrazione. In particolare, nel presente studio sono analizzate due diverse configurazioni di concentratore solare: la prima prevede l'impiego per il reattore ad alta temperatura di una tubazione rettilinea in carburo di silicio posizionata sull'asse focale della superficie del concentratore; la seconda prevede l'adozione di due tubazioni coassiali collocate sull'asse focale, una tubazione rettilinea esterna in materiale trasparente alla radiazione solare ed una tubazione rettilinea interna in carburo di silicio. In entrambe le configurazioni analizzate l'ossido di zinco è collocato all'interno della tubazioni in carburo di silicio. I collettori parabolico - cilindrici sono costituiti da una superficie cilindrica appoggiata sopra una direttrice parabolica; il vantaggio principale offerto da tali concentratori deriva dal fatto che, mentre nei sistemi di captazione piani la superficie captante e quella disperdente coincidono, nei collettori a concentrazione la superficie captante e quella disperdente stanno nel rapporto di  $D/p d$  (dove  $D$  è la corda della parabola e  $d = 2r$  è il diametro esterno della tubazione assorbente). In Fig. 5 sono riportati gli schemi di funzionamento del reattore proposto. In entrambe le configurazioni la tubazione rettilinea intercetta la radiazione riflessa dalla superficie parabolica e trasmette all'ossido di zinco che scorre al suo interno un flusso di calore più elevato rispetto a quello dei pannelli piani.



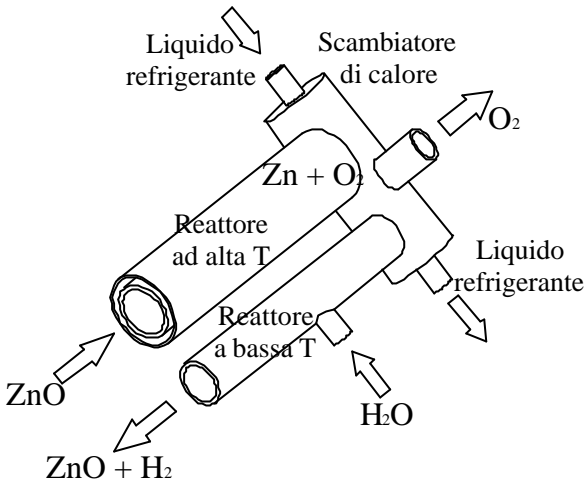


Fig. 5: Schema di funzionamento del reattore solare.

Il principio di funzionamento del concentratore – reattore proposto è il seguente: l'ossido di zinco in fase solida entra nel reattore ad alta temperatura dove si riscalda scindendosi secondo la reazione (16) in ossigeno e zinco gassoso. La miscela gassosa viene quindi fatta passare all'interno di uno scambiatore di calore dove avviene la separazione per solidificazione tra zinco ed ossigeno. Lo zinco in fase solida viene infine introdotto, insieme al vapor acqueo, nel reattore a bassa temperatura dove avviene la rigenerazione dell'ossido di zinco e la formazione di idrogeno secondo la reazione (17).

#### Caso 1: tubazione rettilinea priva di rivestimento esterno

La sezione del reattore ad alta temperatura è riportata in Fig. 6.

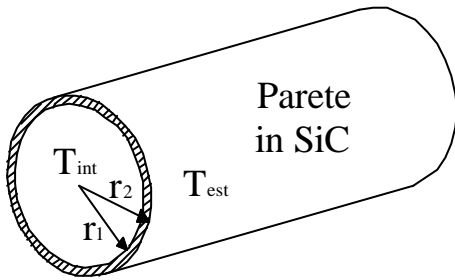


Fig. 6. Caso 1. Schema del reattore ad alta temperatura.

Lo studio teorico delle prestazioni del reattore è stato effettuato considerando tutti gli apporti di calore e le perdite che si hanno per irraggiamento, conduzione e convezione.

Se  $W_i$  è la potenza complessiva incidente sulla tubazione, la porzione assorbita dalla superficie esterna del condotto è data dall'espressione:

$$W_a = W_i \cdot a \quad (18)$$

dove  $a$  è il coefficiente di assorbimento nel visibile del materiale con cui è realizzato il condotto. Il valore di  $W_i$  è dato da:

$$W_i = W_I f_c \quad (19)$$

dove  $W_I$  è la radiazione solare incidente sulla superficie di captazione,  $f_c$  è il fattore di concentrazione della superficie di captazione. Solo una parte di  $W_a$  viene trasferita al fluido ( $W_t$ ), la porzione restante viene dispersa per adduzione nell'ambiente esterno ( $W_p$ ). Si ha, dunque:

$$W_a = W_t + W_p \quad (20)$$

La potenza persa  $W_p$  è costituita da due termini: il primo caratterizza il quantitativo di potenza termica dissipata per irraggiamento mentre il secondo individua il calore perso a causa dello scambio convettivo tra la superficie esterna della tubazione e l'atmosfera.

$$W_p = s_0 a 2p r_e L T_{est}^4 + h_{est} 2p r_e L (T_{est} - T_a) \quad (21)$$

La potenza trasmessa è calcolata prendendo in considerazione la conduzione di calore attraverso la parete del condotto e lo scambio convettivo tra la superficie interna del tubo e l'ossido di zinco in esso contenuto:

$$W_t = (T_{est} - T_f) \frac{L}{\frac{1}{2p r_i h_{int}} + \frac{1}{2p l \ln \frac{r_e}{r_i}}} \quad (22)$$

dove con  $T_f$  è indicato il valore medio della temperatura dello ZnO all'interno della tubazione. La potenza termica necessaria per innalzare la temperatura dell'ossido di zinco ed operare la reazione di scissione (16) è data da:

$$W_r = DH \dot{m} + (T_{ju} - T_{fi}) \dot{m} g \quad (23)$$

dove il primo termine a secondo membro rappresenta l'energia necessaria per la scissione della molecola di ZnO mentre il secondo termine rappresenta l'energia necessaria per innalzare la temperatura dell'ossido dal valore in ingresso alla tubazione fino alla temperatura di dissociazione. Supponendo nota la temperatura di ingresso dell'ossido ed imponendo  $T_{ju}$ , dall'uguaglianza delle espressioni (22) e (23) si ricava il valore della temperatura sulla superficie esterna della tubazione. Sostituendo il valore così ottenuto di  $T_{est}$  all'interno dell'espressione (21) si ottiene la potenza persa dalla tubazione verso l'esterno. Note  $W_t$  e  $W_p$  si può infine ricavare il valore il valore minimo della potenza incidente  $W_i$  richiesto per realizzare la reazione di scissione dell'ossido di zinco e di conseguenza il fattore di concentrazione  $f_c$  della superficie captante.

*Calcolo del fattore di concentrazione.* Supponendo di impiegare un reattore cilindrico di lunghezza pari a 1 m con diametri interno ed esterno pari rispettivamente a 0.02 m e 0.022 m ed imponendo per la temperatura di ingresso e di uscita dell'ossido di zinco valori rispettivamente di 600 e 1300°C, la potenza termica  $W_i$  necessaria per operare la scissione completa di 0.34 g/s di ZnO (corrispondenti ad una portata di idrogeno prodotto tale da poter generare 1 kW) risulta uguale a 32.6 kW. Per ottenere tale valore della potenza incidente sulla superficie esterna del reattore, è necessario un fattore di concentrazione del sistema di captazione di 967.

## Caso 2: tubazione rettilinea con rivestimento trasparente esterno

L'adozione di una tubazione trasparente alla radiazione solare esterna al condotto contenente l'ossido di zinco presenta, rispetto alla configurazione precedentemente analizzata, notevoli vantaggi: ridurre la temperatura della superficie a contatto con l'ambiente esterno e di conseguenza anche le perdite per adduzione, schermare l'energia radiante riemessa verso l'esterno dal reattore, annullare le perdite di calore per convezione sulla superficie esterna del reattore in virtù dell'assenza di aria all'interno dell'intercapedine. Il materiale con cui è realizzato il condotto esterno deve presentare inoltre un'elevata trasmittanza in corrispondenza della lunghezza d'onda di emissione della radiazione solare ( $\lambda = 550 \text{ nm}$ ). La nuova configurazione del reattore ad alta temperatura è mostrata in Fig. 7. La radiazione solare, riflessa dal concentratore, incide sulla tubazione in materiale trasparente venendo in parte riflessa dalla superficie esterna, in parte assorbita dal materiale ed in parte trasmessa verso il reattore. Ipotizzando trascurabile la porzione di energia riflessa ed indicando con  $W_i$  la potenza complessivamente incidente sulla tubazione, il bilancio termico sul reattore è dato da:

$$W_i t a_1 = W_p + W_t \quad (24)$$

dove il termine a primo membro rappresenta la porzione di potenza incidente trasmessa dalla tubazione esterna ed assorbita dalla parete del reattore, il primo termine a secondo membro è la potenza persa dalla tubazione interna verso l'intercapedine mentre il secondo termine è la potenza termica ceduta all'ossido di zinco (vedi Fig. 8).

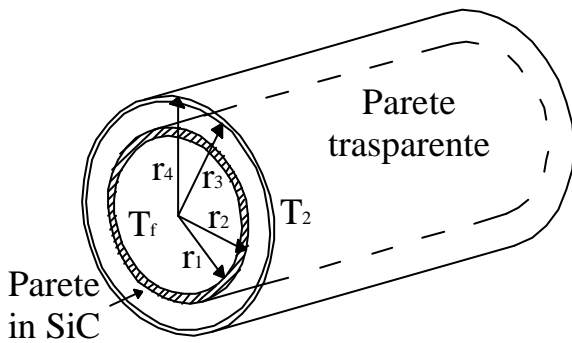


Fig. 7. Caso 2. Schema del reattore ad alta temperatura.

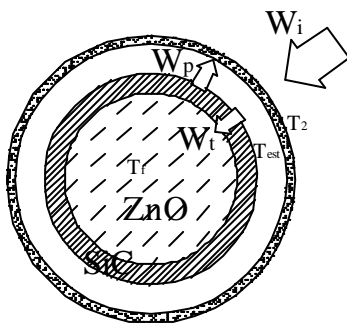


Fig. 8: Caso 2. Bilancio termico sulla sezione del reattore ad alta temperatura.

$W_t$  può essere esplicitato come:

$$W_t = (T_{est} - T_f) H 2p r_e L \quad (25)$$

Per quantificare la potenza termica persa dal reattore, il sistema tubazione opaca interna – intercapedine – tubazione trasparente esterna può essere schematizzato come un corpo interno ad una cavità. Applicando il metodo della radiosità si ottiene il seguente sistema di due equazioni in due incognite:

$$\begin{cases} A_1 G_1 = A_1 s_0 a_1 T_{est}^4 + r_1 A_2 F_{21} G_2 \\ A_2 G_2 = A_2 s_0 a_2 T_2^4 + r_2 [A_2 F_{22} G_2 + A_1 F_{12} G_1] \end{cases} \quad (26)$$

dove con il pedice 1 sono individuate le caratteristiche della tubazione interna, con il pedice 2 quelle della tubazione esterna. Si considera che il reattore non vede se stesso (corpo convesso), si ha:

$$F_{11} = 0 \quad F_{12} = 1 \quad (27)$$

Per la proprietà del fattore di forma risulta [4]:

$$F_{21} = \frac{A_1}{A_2} \quad (28)$$

$$F_{22} = 1 - F_{21} = 1 - \frac{A_1}{A_2} \quad (29)$$

Sostituendo le espressioni (27), (28) e (29) all'interno della (26) si ottiene

$$\begin{cases} G_1 = s_0 a_1 T_{est}^4 + r_1 G_2 \\ A_2 G_2 = A_2 s_0 a_2 T_2^4 + r_2 [(A_2 - A_1) G_2 + A_1 G_1] \end{cases} \quad (30)$$

Il flusso netto scambiato dal reattore verso l'intercapedine risulta:

$$W_p = A_1 G_1 F_{12} - A_2 G_2 F_{21} \quad (31)$$

risolvendo il sistema (30) rispetto alle incognite  $G_1$  e  $G_2$  e sostituendo i valori ottenuti nella (31) si ottiene

$$W_p = A_1 s_0 \frac{T_{est}^4 - T_2^4}{\frac{1}{a_1} + \frac{A_1}{A_2} \left( \frac{1}{a_2} - 1 \right)} \quad (32)$$

dove  $T_2$  è la temperatura della superficie interna della tubazione di rivestimento. Ipotizzando uno spessore ridotto della tubazione in materiale trasparente, le temperature delle superfici interne ed esterne possono essere considerate con buona approssimazione uguali tra di loro. Indicando entrambe con  $T_2$ , tale valore si può ricavare dal seguente bilancio termico:

$$W_i a_2 + W_p = s_0 a_2 A_2 T_2^4 \quad (33)$$

Il valore della temperatura sulla superficie esterna del

reattore può essere ottenuto come nel caso precedente, imponendo l'uguaglianza tra la potenza trasmessa attraverso la parete della tubazione stessa (Eq. Q5) e la potenza termica necessaria per innalzare la temperatura dell'ossido di zinco ed operare la reazione di scissione (16). Sostituendo i valori di  $T_{est}$  e di  $T_2$  all'interno dell'espressione (32) si ricava il valore della potenza persa sulla superficie del reattore. Note  $W_i$  e  $W_p$ , si può infine determinare dalla (24) il valore della potenza solare incidente necessaria per realizzare la reazione di scissione dell'ossido di zinco ed il corrispondente valore del fattore di concentrazione  $f_c$ .

**Calcolo del fattore di concentrazione.** Supponendo di impiegare un reattore con dimensioni geometriche del tubo interno analoghe a quelle ipotizzate per il caso precedente, circondato da un involucro trasparente con diametro interno di 0.026 m e di spessore pari a 0.001 m, ed imponendo per la temperatura di ingresso e di uscita dell'ossido di zinco valori rispettivamente di 600 e 1300°C, la potenza termica  $W_i$  necessaria per operare la scissione completa di 0,34 g/s di ZnO (corrispondenti ad una portata di idrogeno prodotto tale da poter generare 1 kW) risulta uguale a 5.5 kW. Per ottenere tale valore della potenza incidente sulla superficie esterna del reattore, è necessario un fattore di concentrazione del sistema di captazione pari a 160. L'adozione della tubazione trasparente intorno al corpo del reattore riduce sensibilmente il valore della potenza termica dispersa verso l'ambiente esterno e di conseguenza anche il valore della potenza termica incidente necessaria per innalzare la temperatura dell'ossido di zinco fino al valore di dissociazione.

## CONSIDERAZIONI

Nel presente lavoro è stato proposto un dispositivo innovativo per la produzione di idrogeno mediante cicli termochimici basati sulla riduzione dell'ossido di zinco. Il dispositivo si compone di tre elementi principali: un pannello per la captazione e la concentrazione della radiazione solare, il reattore tubolare ad alta temperatura all'interno del quale avviene la dissociazione di ZnO ed il reattore a bassa temperatura all'interno del quale lo zinco reagisce con vapore acqueo con formazione di idrogeno e rigenerazione dell'ossido di zinco. Una campagna di misure su campioni di ZnO in fase solida è stata effettuata al fine di verificare i dati teorici relativi alla temperatura di dissociazione dell'ossido di zinco e di comprendere la fattibilità tecnologica del dispositivo proposto. I dati ottenuti sono stati infine impiegati per lo studio teorico delle prestazioni del reattore tubolare ad alta temperatura. In particolare due differenti configurazioni sono state analizzate: la prima in cui il reattore è costituito da un'unica tubazione rettilinea in carburo di silicio, la seconda nella quale il reattore è costituito da due tubazioni coassiali, una più interna in SiC contenente ZnO ed una più esterna in materiale trasparente alla radiazione solare. I risultati dello studio mostrano che la soluzione con doppia tubazione coassiale è quella che minimizza le dispersioni termiche e richiede il valore più basso del fattore di concentrazione della superficie captante.

## RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

1. A. Meier, J. Ganz, A. Steinfeld, Modeling of a Novel High-Temperature Solar Chemical Reactor. *Chemical*

*Engineering Science*, vol. 51, n. 11, pp. 3181-3186, 1996.

2. A. Steinfeld, Solar hydrogen production via a 2step water-splitting thermochemical cycle based on Zn/ZnO redox reactions, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 27, pp. 611-619, 2002.
3. R. Palumbo, J. Lede, O. Boutin, E. Elorza Ricart, A. Steinfeld, S. Möller, A. Weidenkaff, E. A. Fletcher, J. Bielicki, The Production of Zn from ZnO in a Single Step High Temperature Solar Decomposition Process, *Chemical Engineering Science*, vol. 53, pp. 2503-2518, 1998.
4. M. N. Ozisik, Heat Transfer: a basic approach, McGraw-Hill Book, New York, 1985.

## SIMBOLI

$g$  = calore specifico dello ZnO [J/kg K]

$\Delta H$  = energia di trasformazione della reazione di scissione di ZnO [J/mol]

$h$  = rendimento di conversione del calore in lavoro utile

$I$  = conducibilità termica del materiale costituente il reattore [W/m K]

$s_0$  = costante di Stefan-Boltzmann [W/m<sup>2</sup> K<sup>4</sup>]

$A_c$  = superficie di captazione [m<sup>2</sup>]

$a$  = coefficiente di assorbimento della superficie del reattore nel visibile

$a_1$  = coefficiente di assorbimento della superficie del reattore nell'infrarosso

$a_p$  = coefficiente di assorbimento della tubazione trasparente

$E$  = rendimento termico;

$F$  = fattore di forma

$G$  = radiosità [W/m<sup>2</sup>]

$H$  = trasmittanza della parete del reattore [W/m<sup>2</sup> K]

$h_{est}$  = coefficiente di convezione esterno [W/m<sup>2</sup> K]

$h_{int}$  = coefficiente di convezione interno [W/m<sup>2</sup> K]

$L$  = lunghezza del condotto [m]

$M$  = metallo

$\dot{m}$  = portata di ZnO [mol/s]

$q_i$  = input diretti di calore [J];

$r_1$  = coefficiente di riflessione della superficie esterna del reattore

$r_2$  = coefficiente di riflessione della tubazione trasparente

$r_e$  = raggio esterno del reattore [m]

$r_i$  = raggio interno del reattore [m]

$t$  = coefficiente di trasmissione della tubazione trasparente

$T_2$  = temperatura della tubazione trasparente [K]

$T_a$  = temperatura ambiente [K]

$T_{est}$  = temperatura superficie esterna del reattore [K]

$T_f$  = temperatura media del fluido [K]

$T_{fi}$  = temperatura fluido in ingresso [K]

$T_{fu}$  = temperatura fluido in uscita [K]

$W_a$  = potenza assorbita [W]

$W_i$  = potenza incidente [W]

$W_j$  = potenza radiante solare [W/m<sup>2</sup>]

$W_{in}$  = input diretti di lavoro utile [J];

$W_p$  = potenza persa [W]

$W_r$  = potenza necessaria al riscaldamento e successiva scissione di ZnO all'interno del reattore [W]

$W_t$  = potenza trasmessa [W]